

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.6.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

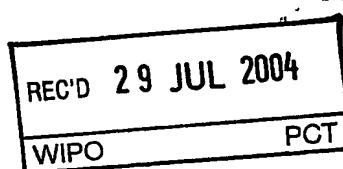
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 6月 3日

出願番号 Application Number: 特願2003-157505

[ST. 10/C]: [JP2003-157505]

出願人 Applicant(s): 株式会社ユアサコーポレーション

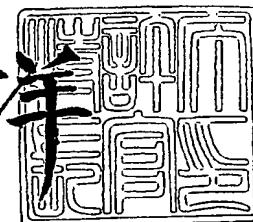


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 月 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P03021
【提出日】 平成15年 6月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション 内
【氏名】 倉富 純一
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション 内
【氏名】 井口 隆明
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション 内
【氏名】 伊藤 明師
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション 内
【氏名】 塩崎 竜二
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション 内
【氏名】 河野 健次
【特許出願人】
【識別番号】 000006688
【氏名又は名称】 株式会社 ユアサ コーポレーション
【代表者】 大坪愛雄

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-364778

【出願日】 平成14年12月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035172

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極及び非水電解質を備えた非水電解質電池において、前記非水電解質は、炭素一炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含有し、前記正極は、組成式： $L_i_xMn_aNi_bCo_cO_2$ （但し、 $0 \leq x \leq 1.1$ 、 $a + b + c = 1$ 、 $|a - b| < 0.05$ 、 $0 < c < 1$ である）で表され、 $\alpha-NaFeO_2$ 型結晶構造を有する複合酸化物からなる正極活物質を含んでいることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 正極、負極及び非水電解質を備えた非水電解質電池において、前記正極は、組成式： $L_i_xMn_aNi_bCo_cO_2$ （但し、 $0 \leq x \leq 1.1$ 、 $a + b + c = 1$ 、 $|a - b| < 0.05$ 、 $0 < c < 1$ である）で表され、 $\alpha-NaFeO_2$ 型結晶構造を有する複合酸化物からなる正極活物質を含み、炭素一炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含有した非水電解質を用いて作製したことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 3】 前記炭素一炭素 π 結合を有する環状カーボネートは、ビニレンカーボネート、スチレンカーボネート、カテコールカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1-フェニルビニレンカーボネート、1, 2-ジフェニルビニレンカーボネートからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 前記負極は、グラファイトを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質電池。

【請求項 5】 前記非水電解質は、無機リチウム塩と、パーカルオロアルキル基を有する有機リチウム塩とを混合して用いていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は非水電解質電池に関し、特に非水電解質電池に用いられる非水電解質

及び正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

非水電解質電池は高エネルギー密度が得られることから、近年、高性能化・小型化が進む電子機器用電源用の小型電源として、また電力貯蔵設備・電気自動車等の大容量電源として注目されている。

【0003】

一般に、非水電解質電池は、正極にリチウム遷移金属複合酸化物等が、負極にリチウム金属、リチウム合金、リチウムイオンを吸収放出可能な炭素質材料等が、非水電解質として非水溶媒に電解質塩が溶解している電解液等が用いられている。

【0004】

前記リチウム遷移金属複合酸化物としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等が知られている。なかでも、 $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 型結晶構造を有する LiCoO_2 は高エネルギー密度を有することから広く用いられている。最近では、 $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウムマンガンニッケルコバルト複合酸化物について非特許文献1～3に報告されている。これらの報告によれば、空間群 $R\bar{3}-m$ で表される層状構造の6bサイトに占有するMn、Ni、Coが規則的に配列し、超格子構造を形成した場合に6bサイトで形成する層が強固となり、リチウム引き抜きによる酸素間の反発を緩和すると考えられている。（なお、空間群の標記に関し、本来は、3の上にバー“-”を付して表記すべきところ、本明細書では、便宜上、“R3-m”と表記することとする。）

前記非水電解質としては、電解質塩が非水溶媒に溶解しているものが一般的に用いられている。前記電解質塩としては六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）が広く用いられ、前記非水溶媒としては、高誘電率溶媒としてエチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の環状炭酸エステルや、 γ -ブチロラクトン等の環状カルボン酸エステル、等が広く知られている。ここで、前記非水溶媒は、概して酸化分解電位が貴であるため、正極側では安定に存在するものの、還元分解電位が比較的貴であるため、負極側で分解することがある。前記分解を防ぐ手

段として、金属リチウムの電位に対して約1V貴な電位で還元されるビニレンカーボネートやその誘導体を前記非水電解質に添加する技術が、例えば特許文献1～4に開示されている。非水電解質にビニレンカーボネートを添加することにより、負極表面にビニレンカーボネートの分解生成物からなる被膜が形成され、非水溶媒の分解を防ぐものとされている。

【0005】

【非特許文献1】

Z. ルー (Z. Lu) 、 D. D. マクネイル (D. D. Macneil) 、 J. R. ダーン (J. R. Dahn) , 「エレクトロケミカル・アンド・ソリッド-ステート・レターズ (Electrochemical and Solid-State Letters)」, (米国), 2001年, 第4巻第12号, p. A200-A203

【非特許文献2】

小山 (Y. Koyama) 、田中 (I. Tanaka) 、安達 (H. Adachi) 、牧村 (Y. Makimura) 、薮内 (N. Yabuuchi) 、小槻 (T. Ohzuku) , 「第42回電池討論会予稿集」, (日本), 2001年, p. 50-51

【非特許文献3】

牧村 (Y. Makimura) 、薮内 (N. Yabuuchi) 、小槻 (T. Ohzuku) 、小山 (Y. Koyama) , 「第42回電池討論会予稿集」, (日本), 2001年, p. 52-53)

【特許文献1】

特開平8-45545号公報

【特許文献2】

特開平11-67266号公報

【特許文献3】

特開2001-85059号公報

【特許文献4】

特開2001-126763号公報

【0006】

しかしながら、従来の非水電解質電池は、高温環境下で長く放置されると、電池に膨れが生じたり、充電しても放電可能な容量の回復が充分でない、といった問題点があった。

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温保存時における電池の膨れを抑え、保存後の電池性能に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

上記課題を解決するため、本発明者らは、鋭意検討の結果、非水電解質の構成を特定のものとし、かつ、特定の結晶構造及び組成を有する正極活物質と組み合わせることにより、上記課題が解決されることを見いだした。本発明の構成は次の通りである。但し、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の成否は、本発明を制限するものではない。

【0009】

本発明は、正極、負極及び非水電解質を備えた非水電解質電池において、前記非水電解質は、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含有し、前記正極は、組成式： $L_i_xM_n_aN_i_bC_o_cO_2$ （但し、 $0 \leq x \leq 1$ 、 1 、 $a + b + c = 1$ 、 $|a - b| < 0.05$ 、 $0 < c < 1$ である）で表され、 $\alpha-NaFeO_2$ 型結晶構造を有する複合酸化物からなる正極活物質を含んでいることを特徴とする非水電解質電池である。

【0010】

あるいは、本発明は、正極、負極及び非水電解質を備えた非水電解質電池において、前記正極は、組成式： $L_i_xM_n_aN_i_bC_o_cO_2$ （但し、 $0 \leq x \leq 1$ 、 1 、 $a + b + c = 1$ 、 $|a - b| < 0.05$ 、 $0 < c < 1$ である）で表され、 $\alpha-NaFeO_2$ 型結晶構造を有する複合酸化物からなる正極活物質を含み、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含有した非水電解質を用いて

作製したことを特徴とする非水電解質電池である。

【0011】

炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含む非水電解質を用いて非水電解質電池を作製することにより、負極表面にリチウムイオン透過性の保護被膜が形成されるため、他の非水溶媒の分解を抑制できるので、膨れの原因となるガス発生等が抑えられ、電池性能を向上させることができる。

【0012】

ここで、前記炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートは、ビニレンカーボネート、スチレンカーボネート、カテコールカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1-フェニルビニレンカーボネート、1, 2-ジフェニルビニレンカーボネートからなる群から選ばれる1種以上とすることが好ましい。

【0013】

非水電解質に含有の炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを上記群から選ばれたものとすることにより、初充電時に負極表面に形成されるリチウムイオン透過性の保護被膜が、より緻密で、且つ、リチウムイオン透過性に優れたものとなるため、非水電解質を構成するその他の非水溶媒の分解をより効果的に抑制でき、2サイクル目以降の充放電を充分に行うことができ、充放電効率を向上させることができる。なお、初充電とは、電池を構成して最初に行う充電のことを行う。

【0014】

本発明者らは、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含む前記非水電解質を用いた非水電解質電池において、正極に用いる正極活物質について検討を重ねたところ、驚くべきことに、正極に用いる正極活物質の結晶構造と化学組成を特定のものとすることにより、特に高温で保存したときの電池の膨れを抑え、保存後の電池特性に優れたものとする特に顕著な効果が發揮されることを見いだした。即ち、正極活物質に従来のLiCoO₂を用いた非水電解質電池では、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートの一種であるビニレンカーボネートを含有させた非水電解質を用いた場合であっても、電池を充電末の状態で高温環境下に長期放置した場合には電池の膨れや容量低下が大きいのに対し、

同じくビニレンカーボネートを含有させた非水電解質を用いた電池において、正極活物質に、 α -NaFeO₂型結晶構造を有し、特定の化学組成を有するリチウムマンガンニッケルコバルト複合酸化物を用いると、電池を充電末の状態で高温環境下に長期放置した場合の電池の膨れや容量低下が顕著に抑制されることを見いだした。さらに、前記 α -NaFeO₂型結晶構造を有するリチウムマンガンニッケルコバルト複合酸化物の組成範囲をさらに特定のものとすることにより、電池の膨れや容量低下の抑制効果がより顕著に発現することを見いだした。

【0015】

この作用効果については現時点では必ずしも明らかではない。非水電解質を構成する材料の酸化分解電位は、高誘電率溶媒であるエチレンカーボネートやエチルメチルカーボネートにおいては約5.5V(v. s. Li/Li⁺)であるのに対し、ビニレンカーボネートにおいては約4.5V(v. s. Li/Li⁺)である。一方、前記LiCoO₂の作動電位と、本発明者らが検討に用いた α -NaFeO₂型結晶構造を有するリチウムマンガンニッケルコバルト複合酸化物の作動電位とはほとんど差がない。このことから、単に電位が関係しているものとは考え難い。現在までの本発明者らの知見によれば、非水電解質を構成する材料の一部と正極活物質材料との間で生じる反応の種類に差があり、その反応に関連する物質が負極側に作用し、負極表面の被膜の状態に影響を与えていていることが強く示唆されている。

【0016】

また、本発明の非水電解質電池に用いる負極は、グラファイトを含むものとすることが好ましい。グラファイトは、金属リチウム電位(水溶液の場合-3.045V v. s. NHE)に極めて近い作動電位を有し、かつ充放電における不可逆容量を少なくできることから、高作動電圧を有し、高エネルギー密度である非水電解質電池を得ることができる。

【0017】

また、本発明は、前記非水電解質は、無機リチウム塩と、パーカルオロアルキル基を有する有機リチウム塩とを混合して用いていることを特徴とした非水電解質電池である。このような構成によれば、高温保存性能をより向上させることができ

できる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳述するが、本発明はこれらの記載に限定されるものではない。

【0019】

非水電解質を構成する非水溶媒は、一般に非水電解質電池用非水電解質に使用される非水溶媒が使用できる。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、等の環状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、プロピオラクトン等の環状エステル；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等の鎖状カーボネート；酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル；テトラヒドロフランまたはその誘導体、1, 3-ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン、メチルジグライム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、一般に非水電解質に添加して用いられることがある難燃性溶媒であるリン酸エステル類を使用することもできる。例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーザルオロエチル）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0020】

ここで、本発明の効果を効果的に發揮させるためには、非水電解質を構成する非水溶媒が1種以上の、炭素-炭素 π 結合を有さない環状有機化合物を含むものとすることが好ましい。これにより、前記した π 結合を有する環状カーボネートの添加量を少量とした場合でも、負極表面に形成されるリチウムイオン透過性の保護被膜が、特に緻密で、且つ、リチウムイオン透過性に優れたものとなるため

、非水電解質を構成する非水溶媒（但し、前記炭素一炭素 π 結合を有する環状カーボネートを除く）の分解をより効果的に抑制できる。

【0021】

前記環内に炭素一炭素 π 結合を有するカーボネート及び非水溶媒としての前記炭素一炭素 π 結合を有さない環状有機化合物が、非水電解質全体に占める量は、両者を合計して非水電解質の全重量に対して0.01重量%～20重量%であることが好ましく、より好ましくは0.10重量%～10重量%である。非水電解質の全重量に対して0.01重量%以上とすることによって、初充電時における非水電解質を構成する非水溶媒の分解をほぼ完全に抑制し、充電をより確実に行うことができる。また、非水電解質の全重量に対して20重量%以下とすることによって、炭素一炭素 π 結合を有する環状カーボネートや非水溶媒としての炭素一炭素 π 結合を有さない環状有機化合物等の正極側での分解を最小限とすることができるので、充分な電池性能を有する非水電解質電池とすることができます。なお、前記炭素一炭素 π 結合を有する環状カーボネートと前記炭素一炭素 π 結合を有さない環状有機化合物との含有比は、任意に選択することができる。

【0022】

特に、前記炭素一炭素 π 結合を有さない環状有機化合物を、高誘電率を有し炭素一炭素 π 結合を有さない環状カーボネートの中から選択することが好ましく、なかでも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートからなる群から選ばれる1種以上とすることが好ましい。

【0023】

非水電解質を構成する電解質塩としては、一般に非水電解質電池に使用される広電位領域において安定である電解質塩が好適に使用できる。例えばリチウム塩では、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。なお、LiPF₆やLiBF₄などの無機リチウム塩と、LiN(CF₃SO₂)₂やLiN(C₂F₅SO₂)₂などのパーカルオロアルキル基を有する有

機リチウム塩とを混合して用いると、非水電解質の粘度を低く保つことができるだけでなく、高温保存性能を向上させる効果があるため、より好ましい。

【0024】

非水電解質中の電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、 $0.1\text{ mol/l} \sim 5\text{ mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $1\text{ mol/l} \sim 2.5\text{ mol/l}$ である。

【0025】

正極活物質として用いる $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するLi-Mn-Ni-Co系複合酸化物において、MnとNiの組成比はほぼ1:1とすることが好ましい。前記複合酸化物は、前駆体の熱処理によって作製することが一般的であるが、このとき、Ni量に対してMn量が多すぎると、熱処理の過程で Li_2MnO_3 等を生成しやすくなり、形成される複合酸化物は均一性を失うこととなる。例えば Li_2MnO_3 が共存すると、前記 $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するLi-Mn-Ni-Co系複合酸化物に対するリチウムイオンの挿入・脱離の可逆性を向上させる働きを持つが、 Li_2MnO_3 は単独では4V付近の電位において電気化学的に不活性な物質であることからも推察されるように、大量に存在すると容量を低下させる原因となる。逆にMn量に比較してNi量が多い場合には、形成されるLi-Mn-Ni-Co系複合酸化物はエックス線回折測定上は結晶構造が均一となるが、6bサイト中のNi量が多くなるために充電時の熱安定性が低下する虞があるので好ましくない。従って、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ において、 $|a-b| < 0.05$ とすることが必要である。

【0026】

なお、複合酸化物中のMn、Ni、Coといった6bサイトの元素は、一部が異種元素Mで置換されていてもよい。即ち、ここで、異種元素Mは、Mn、Ni、Co、Li及びOを除く1種以上の1~16族の元素であって、前記6bサイトの元素と置換しうる元素であることが好ましい。例えば、Be、B、V、C、Si、P、Sc、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Pb、Bi、Fe、Cr、Ni、Ti、Zr、Nb、Y、Al、Na、K、Mg、Ca、Cs、La、C

e、Nd、Sm、Eu、Tb等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。なかでも、V、Al、Mg、Cr、Ti、Cu、Znのいずれかを用いると、高率放電性能に特に顕著な効果が得られるため、さらに好ましい。但し、異種元素Mの量が多くなると、正極活物質としての電気化学的容量を低下させる虞があるので、組成式： $Li_xMn_aNi_bCo_cMdO_2$ で表され、 $a + b + c + d = 1$ でありdの値を0.1以下とすることが好ましい。

【0027】

前記6bサイトの一部を異種元素で置換する方法としては、前駆体を熱処理することによって複合酸化物を作製する場合にはその前駆体にあらかじめ異種元素を添加する方法を用いてもよい。又、複合酸化物を作製した後にイオン交換法等により異種元素を置換する方法を用いてもよい。しかし、これらに限定されるものではない。

【0028】

次に、本発明に係るLi-Mn-Ni-Co系複合酸化物は、既に述べた通り、6bサイト内の元素が均一に混合拡散されていることが重要であるが、それ以上に、複合酸化物の作製工程において、マンガン、ニッケル、あるいはコバルトがリチウムと反応して別形態の複合酸化物を形成する反応を抑えることが重要となる。特にマンガンやニッケルは熱処理時の固相拡散速度が遅く、 Li_2MnO_3 （空間群C2-m）のような化合物が形成した場合には目的とするLiMO₂型酸化物（空間群R3-m）へ相変化しないため、特に注意を要する。

【0029】

上記問題を解決するためには、遷移金属元素種が均一である前駆体を作製し、Li化合物と混合し、熱処理によって固相反応させることで好適に作製することができる。

【0030】

前記前駆体は、複合水酸化物や複合炭酸塩として得るようにすると作製が容易である。なかでも、複合水酸化物として得るようにすると、作製が簡単である上、二次粒子形態の制御が容易となるため、より好ましい。

【0031】

次に、本発明に係るLi-Mn-Ni-Co系複合酸化物を作製するために用いることのできる前記前駆体の好ましい形態とその作製方法について説明する。前記前駆体は、Ni(OH)₂型結晶構造におけるNiサイトに、Mn原子及び必要に応じてCo原子が、Ni原子と均一に配置された化合物であることが好ましい。ここで、前駆体結晶を構成するMn原子の価数は2価であることが好ましい。前駆体結晶が2価のMnを主として含むものとすることにより、熱処理後の生成物中に不純物相であるLi₂MnO₃の生成を少なくすることができる。このLi₂MnO₃は4V付近において電気化学的に不活性な物質であり、複合酸化物の結晶構造を安定化する働きがあるものの、容量低下の要因となるため、複合酸化物（正極活物質）中に含まれるLi₂MnO₃の含有量が多くなりすぎないようになることが好ましいためである。

【0032】

前記前駆体を作製する方法については、上記した条件を満たすものであれば特に限定されるものではないが、反応液として水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液中に少なくともNi及びMnを含んだ酸性水溶液を滴下して沈殿を形成させる「共沈法」を採用してもよい。「共沈法」において得られた沈殿物を乾燥することにより前駆体が得られる。「共沈法」を採用することにより、目的とする最終生成物である複合酸化物としてLiの脱離・挿入反応に伴う結晶構造の安定性が高いものを得やすく、とりわけ高い電池性能を示す正極活物質を作製することができる。

【0033】

「共沈法」を採用した場合において、前駆体が2価のMnを主として含むものとするためには、第一に、反応液のpHを11以上のアルカリ性に保つことが重要である。なお、反応液のpHが上がりすぎると、沈殿物の生成速度が速くなりすぎ、前駆体の密度が下がる傾向となる。この観点から、反応液のpHは、13以下が好ましく、12以下がより好ましい。第二に、反応液中を還元雰囲気に保つことが極めて重要である。以上の条件により、Mnの価数が2価に保たれ、生成した沈殿物を乾燥した前駆体はβ-Ni(OH)₂型構造を主として含む結晶

となる。上記の条件が保てないと、水や炭酸アニオン等のアニオン種が結晶構造内に取り込まれやすくなると共に、Mnの価数が増加しやすく、生成した沈殿物を乾燥した前駆体は α -Ni(OH)₂型構造を多く含んだものとなる。反応液を還元雰囲気に保つ方法としては、反応液へヒドラジン等の還元剤を入れたり、反応容器内を不活性ガスで満たすことによって酸素を取り除き反応系内を還元雰囲気とすることができます。

【0034】

「共沈法」において、前駆体の原料となる遷移金属化合物としては、アルカリ水溶液と沈殿反応を形成するものであれば特に限定されないが、水に対する溶解度の高い金属塩を用いることが好ましい。溶解度の高い金属塩としては、Mn化合物としては酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト等を一例として挙げることができる。

【0035】

また、「共沈法」において、反応液中にアンモニウムイオンを存在させておくことが好ましい。アンモニウムイオンが存在することにより、前記沈殿反応速度が金属-アンミン錯体形成反応を経由することによって緩和されるため、結晶配向性がよく、組成が均一となり、二次粒子形状の整った沈殿を生成させることができる。なかでも、反応液中のアンモニウムイオン量を、該反応液内に存在するMn, Ni, Coといった原料に由来する金属イオン量に対して過剰とした条件下で結晶成長の核を発生・成長させると、極めて均質で嵩高い沈殿物が生成するので好ましい。アンモニウムイオンを存在させる方法としては、硫酸アンモニウム、アンモニア水等を反応液系内に投入することが挙げられる。逆に、アンモニウムイオンが存在しないと、前記金属イオンが酸-塩基反応によって急速に沈殿形成するため、結晶配向が無秩序となり、粒子形状が不均一で粒子内部組成の不均一な沈殿が生成する傾向がある。

【0036】

なお、「共沈法」に係る反応条件のうち、反応器形状や回転翼の種類といった

装置因子や、反応槽内に沈殿物が滞在する時間、反応槽温度、総イオン量、酸化数調整剤の濃度などの諸因子を選択することで、前記共沈化合物の粒子形状や嵩密度、表面積などの物性を若干制御することも可能である。

【0037】

また、前記複合酸化物は、遷移金属元素としてMn及びNiを有し β -Ni(OH)₂型結晶構造を有する化合物を主として含む前駆体と、Li化合物と、必要に応じてCo化合物からなる前駆体とを混合して熱処理することによって得られるものとしてもよい。この場合、前記Co化合物からなる前駆体は、酸化物又は炭酸化物塩が好ましい。

【0038】

Coの酸化物としては、一酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、四三酸化コバルトが、Coの炭酸化物としては、塩基性炭酸コバルトが挙げられる。

【0039】

また、前駆体は、下記に例示するCo化合物上にMn及びNiの化合物を被覆処理することによって作製してもよい。即ち、Co化合物の懸濁液中にMnおよびNiの入った溶液を滴下することで均一にMn-Ni沈殿を析出させることによって作製できる。ここでのCo化合物としては溶解度が低いものであれば特に限定されないが、好ましくは、酸化コバルト(II)、水酸化酸化コバルト(II)、四三酸化ニコバルト(III)-コバルト(II)、水酸化コバルト(II)などを使用すると良い。先に述べたとおり、Mnの価数増加を抑えるため、反応系内部は還元雰囲気にする必要がある。また、Co化合物上に均一に結晶成長させるためには、アンモニウムイオンの存在が基本的に必要であるが、すでにCo化合物が存在するので、条件によっては存在させる必要がない場合がある。

【0040】

前駆体とLi化合物との混合については、各々の粉体を機械的に混合する方法を用いることができる。その混合比Li : (Mn+Ni+Co)は目的とする組成に応じて所定モル量必要となるが、Li化合物をやや過剰量とすると焼成によるLiの逸失分を相殺して目的とする量論組成を得るので好ましい

。熱処理後の複合酸化物の原子比Li / (Mn + Ni + Co) が、結果として1.35未満、より好ましくは1.2以下、最も好ましくは1.10以下とし、0.95超過となるようにすると、高いエネルギー密度と高い充放電サイクル性能を有するリチウム二次電池用正極活物質とすることができる。前記比が1.35以上であると、活物質表面で過剰のLi化合物が蓄積し、放電容量が低下する虞が高い。また前記が0.95以下であると、不足する電荷を補償するために酸素欠損が発生するなどして構造変化が起こるために、Li移動が阻害され、電池性能が大きく低下する虞がある。

【0041】

前駆体とLi化合物との混合物を熱処理するにあたって、前記熱処理温度は、900℃以上1050℃以下が好ましく、より好ましくは950℃～1025℃である。熱処理温度が900℃未満であると、Liの移動を妨げる構造的要因が生じるためか、放電容量が低下するという問題を生じやすい。一方、熱処理温度を1050℃を超過しても合成が可能であるが、熱処理温度が1050℃を超えると、粒子の高密度化が進み電池性能が低下するという問題や、熱処理中にLiが揮発しやすいため目的とする組成の複合酸化物が得られにくくといった問題が生じやすい。さらに、熱処理温度が1050℃を超えると、結晶構造的にも前記6aサイトと6bサイト間で原子交換が過度に起こるため電池性能は低下傾向を示す。以上の観点から、熱処理温度を950℃以上1025℃以下の範囲とすることによって、特に高いエネルギー密度を示し、充放電サイクル性能に優れたりチウム二次電池用正極活物質を合成することができるため好ましい。

【0042】

前記熱処理時間は、3時間以上50時間以下が好ましい。熱処理時間が50時間を超えると、熱処理中にLiが揮発しやすいため目的とする組成の複合酸化物が得られにくく、実質的に電池性能が劣る傾向となる。一方、熱処理時間が3時間未満であると、結晶の発達が悪く、電池性能にも劣る結果となる虞がある。

【0043】

熱処理雰囲気は、酸素を含んだ雰囲気とすることが好ましい。特に、熱処理工程のうち、同工程の終段にあたる温度を降下させる段階以降においては、生成し

た複合酸化物の結晶構造から酸素原子が脱離する傾向があるため、酸素を含んだ雰囲気とすることが極めて好ましい。酸素を含んだ雰囲気としては、空気が挙げられる。

【0044】

本発明に係る非水電解質電池の負極に用いる材料としては、炭素質材料、スズ酸化物、珪素酸化物等の金属酸化物、さらにこれらの物質に負極特性を向上させる目的でリンやホウ素を添加し改質を行った材料等が挙げられる。炭素質材料の中でもグラファイトは、金属リチウムに極めて近い作動電位を有するので、電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極材料として好ましい。以下に、好適に用いることのできるグラファイトのX線回折等による分析結果を示す；

格子面間隔 (d_{002})	0.333から0.350ナノメートル
a軸方向の結晶子の大きさ L_a	20ナノメートル以上
c軸方向の結晶子の大きさ L_c	20ナノメートル以上
真密度	2.00から2.25 g/cm ³

【0045】

また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。特に、グラファイトの表面を上記の方法によって改質することで、電解液の分解を抑制し電池特性を高めることが可能であり望ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウムーアルミニウム、リチウムー鉛、リチウムースズ、リチウムーアルミニウムースズ、リチウムーガリウム、およびウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極活物質として使用可能である。

【0046】

本発明に係る非水電解質電池を製造する方法や手段については、特に限定されるものではないが、例えば、正極、負極、セパレータから構成される発電要素を、外装材からなる電池用パッケージの内に入れ、次いで電池用パッケージの内に

液状の非水電解質を注液し、最終的に封止して得る方法を用いてもよく、また、例えばコイン型電池のように、正極、負極、セパレータを、正極収納部、負極収納部、セパレータ収納部を有する電池用パッケージの各収納部にそれぞれ独立して収納し、次いで外装材からなる電池用パッケージ内に非水電解質を注液し、最終的に封止して得る方法を用いても良い。

【0047】

前記正極および負極は、主要構成成分である前記活物質の他に、導電剤および結着剤を構成成分として作製されることが好ましい。

【0048】

導電剤としては、電池特性に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、カーボンウイスカー、炭素纖維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属纖維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

【0049】

これらの中で、導電剤としては、導電性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2重量%～30重量%が好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、擂かい機、ポールミル、遊星ポールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【0050】

なお、正極活物質の粉体及び負極活物質の粉体の少なくとも表面層部分を電子伝導性やイオン伝導性の良いもの、あるいは疎水基を有する化合物で修飾することも可能である。例えば、金、銀、カーボン、ニッケル、銅等の電子伝導性のよい物質や、炭酸リチウム、ホウ素ガラス、固体電解質等のイオン伝導性のよい物質、あるいはシリコーンオイル等の疎水基を有する物質をメッキ、焼結、メカノフェュージョン、蒸着、焼き付け等の技術を応用して被覆することが挙げられる。

【0051】

正極活物質の粉体及び負極活物質の粉体は、平均粒子サイズ $100\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で $10\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るためにには粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0052】

結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレンジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマー、カルボキシメチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する結着剤をリチウム電池に用いる場合には、例えばメチル化するなどしてその官能基を失活させておくことが望ましい。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

【0053】

正極活物質または負極活物質、導電剤および結着剤をトルエン等の有機溶剤あるいは水を添加して混練し、電極形状に成形して乾燥することによって、それぞれ正極および負極を好適に作製できる。

【0054】

なお、正極が正極用集電体に密着し、負極が負極用集電体に密着するように構成されるのが好ましく、例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性および耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカ-

ポン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

【0055】

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発泡体、纖維群の形成体等が用いられる。厚さの限定は特にないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。これらの集電体の中で、正極用集電体としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極用集電体としては、還元場において安定であり、且つ導電性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、およびそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが $0.2 \mu\text{m Ra}$ 以上の箔であることが好ましく、これにより正極および負極と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。

【0056】

非水電解質電池用セパレータとしては、優れたレート特性を示す微多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テト

ラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【0057】

非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

【0058】

また、非水電解質電池用セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解液とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

【0059】

さらに、非水電解質電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解液の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、該フィルムの微孔内に電解液を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【0060】

該親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアネート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。架橋にあたつては、熱、紫外線（UV）や電子線（EB）等の活性光線等を用いることができる。

【0061】

該親溶媒性ポリマーには、強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を配合して使用することができる。該物性調整剤の例としては、無機フィラー類 {酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニアム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩}、ポリマー類 {ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリ

ル、ポリメチルメタクリレート等} 等が挙げられる。該物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0062】

前記アクリレートモノマーについて例示すると、二官能以上の不飽和モノマーが好適に挙げられ、より具体例には、2官能（メタ）アクリレート {エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、アジピン酸・ジネオペンチルグリコールエステルジ（メタ）アクリレート、重合度2以上のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合体のジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等} 、3官能（メタ）アクリレート {トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート、グリセリンのプロピレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート等} 、4官能以上の多官能（メタ）アクリレート {ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンヘキサ（メタ）アクリレート等} が挙げられる。これらのモノマーを単独もしくは、併用して用いることができる。

【0063】

前記アクリレートモノマーには、物性調整等の目的で1官能モノマーを添加することもできる。該一官能モノマーの例としては、不飽和カルボン酸 {アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、アコニット酸等} 、不飽和スルホン酸 {スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等} またはそれらの塩（Li塩、Na塩、K塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等）、またこれらの不飽和カルボン酸をC1～C18の脂肪族または脂環式アルコール、アルキレン（C2～C4）グリ

コール、ポリアルキレン（C₂～C₄）グリコール等で部分的にエステル化したもの（メチルマレート、モノヒドロキシエチルマレート、など）、およびアンモニア、1級または2級アミンで部分的にアミド化したもの（マレイン酸モノアミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N, N-ジエチルマレイン酸モノアミドなど）、（メタ）アクリル酸エステル〔C₁～C₁₈の脂肪族（メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアリル等）アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル、またはアルキレン（C₂～C₄）グリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等）およびポリアルキレン（C₂～C₄）グリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール）と（メタ）アクリル酸とのエステル〕；（メタ）アクリルアミドまたはN-置換（メタ）アクリルアミド〔（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等〕；ビニルエステルまたはアリルエステル〔酢酸ビニル、酢酸アリル等〕；ビニルエーテルまたはアリルエーテル〔ブチルビニルエーテル、ドデシルアリルエーテル等〕；不飽和ニトリル化合物〔（メタ）アクリロニトリル、クロトンニトリル等〕；不飽和アルコール〔（メタ）アリルアルコール等〕；不飽和アミン〔（メタ）アリルアミン、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等〕；複素環含有モノマー〔N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等〕；オレフィン系脂肪族炭化水素〔エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、（C₆～C₅₀） α -オレフィン等〕；オレフィン系脂環式炭化水素〔シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン等〕；オレフィン系芳香族炭化水素〔スチレン、 α -メチルスチレン、スチルベン等〕；不飽和イミド〔マレイミド等〕；ハロゲン含有モノマー〔塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等〕等が挙げられる。

【0064】

前記エポキシモノマーについて例示すると、グリシジルエーテル類 {ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエ

ーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル等}、グリシジルエステル類
|ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等
}、グリシジルアミン類 {トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジル
ジアミノフェニルメタン等}、線状脂肪族エポキサイド類 {エポキシ化ポリブタ
ジエン、エポキシ化大豆油等}、脂環族エポキサイド類 {3, 4エポキシー-6メ
チルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3, 4エポキシシクロヘキシルメ
チルカルボキシレート等} 等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独もし
くは硬化剤を添加して硬化させて使用することができる。

【0065】

該硬化剤の例としては、脂肪族ポリアミン類 {ジエチレントリアミン、トリエ
チレンテトラミン、3, 9-(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テト
ロオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等}、芳香族ポリアミン類 {メタキシレン
ジアミン、ジアミノフェニルメタン等}、ポリアミド類 {ダイマー酸ポリアミド
等}、酸無水物類 {無水フタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸、ヘキサヒ
ドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸}、フェノール
類 {フェノールノボラック等}、ポリメルカプタン {ポリサルファイド等}、第
三アミン類 {トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-エチル-4-メ
チルイミダゾール等}、ルイス酸錯体 {三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等}
等が挙げられる。

【0066】

前記イソシアネート基を有するモノマーについて例示すると、トルエンジイソ
シアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイ
ソシアネート、2, 2, 4 (2, 2, 4)-トリメチル-ヘキサメチレンジイソ
シアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメ
タンジイソシアネート、3, 3'-
ジメチルジフェニル4, 4'-ジイソシアネート、ジアニシンジイソシアネー
ト、m-キシレンジイソシアネート、トリメチルキシレンジイソシアネート、イ
ソフォロンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、t r a n
s-1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙

げられる。

【0067】

前記イソシアネート基を有するモノマーを架橋するにあたって、ポリオール類およびポリアミン類〔2官能化合物〔水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等〕、3官能化合物〔グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等〕、4官能化合物〔ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド等〕、5官能化合物〔2, 2, 6, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、ジエチレントリアミンなど〕、6官能化合物〔ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等〕、8官能化合物〔スクロース等〕〕、およびポリエーテルポリオール類〔前記ポリオールまたはポリアミンのプロピレンオキサイドおよび／またはエチレンオキサイド付加物〕、ポリエステルポリオール〔前記ポリオールと多塩基酸〔アジピン酸、o, m, p-フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、リシノール酸〕との縮合物、ポリカプロラクトンポリオール〔ポリε-カプロラクトン等〕、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物等〕等、活性水素を有する化合物を併用することができる。

【0068】

該架橋反応にあたって、触媒を併用することができる。該触媒について例示すると、有機スズ化合物類、トリアルキルホスフィン類、アミン類〔モノアミン類〔N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等〕、環状モノアミン類〔ピリジン、N-メチルモルホリン等〕、ジアミン類〔N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル1, 3-ブタンジアミン等〕、トリアミン類〔N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等〕、ヘキサミン類〔N, N, N', N'-テトラ(3-ジメチルアミノプロピル)-メタンジアミン等〕、環状ポリアミン類〔ジアザビシクロオクタン(DABCO)、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)等〕等、およびそれらの塩類等が挙げられる。

【0069】

本発明に係る非水電解質電池は、電解液を、例えば、非水電解質電池用セパレータと正極と負極とを積層する前または積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とが非水電解質電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる非水電解質電池においては、電解液は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

【0070】

外装体としては、非水電解質電池の軽量化の観点から、薄い材料が好ましく、例えば、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合材料が好ましい。金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。また電力貯蔵用塗などの長期信頼性が望まれるものに関してはより密封信頼性の高い金属電槽缶を用いたものが好ましい。

【0071】**【実施例】**

以下に、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの記述により限定されるものではない。

【0072】

先ず、本実施例に正極活物質として用いた複合酸化物の合成方法を説明する。

【0073】

密閉型反応槽に水を3L（リットル）入れた。さらにpH=11.6となるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。パドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて1200rpmで攪拌し、ヒーターにより反応槽内溶液温度を5

0℃に保った。またアルゴンガスを溶液内に流通し、溶存酸素を除去した。

【0074】

一方、原料液を常温（20℃）で調整した。本実施例に用いる原料液は、マンガン濃度が0.580mol/L、ニッケル濃度が0.580mol/L、コバルト濃度が0.580mol/L、ヒドラジン濃度が0.0101mol/Lとなるように、硫酸マンガン（MnSO₄）水溶液、硫酸ニッケル（NiSO₄）水溶液、硫酸コバルト（CoSO₄）水溶液及びヒドラジン（NH₂NH₂）水溶液を混合して得た。

【0075】

温度を50℃に保った反応槽内溶液の攪拌を続けながら、前記原料液を3.2ml/minの流量で前記反応槽内に連続的に滴下した。これと同期して、1.6mol/Lのアンモニア水を0.2ml/minの流量で前記反応槽内に滴下した。また、前記反応槽内溶液のpHが11.6（±0.05）と一定になるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、溶液量が3.0Lと常に一定量となるよう、フローポンプを使ってスラリーを系外に排出した。原料液の滴下開始から60時間経過後、且つ、5時間以内の間に、共沈生成物のスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過し、100℃で一晩乾燥させ、Ni-Mn-Co共沈前駆体の粉末を得た。エックス線回折測定の結果、該Ni-Mn-Co共沈前駆体は、β-Ni(OH)₂型結晶構造を主として含んでいることがわかった。

【0076】

得られたNi-Mn-Co共沈前駆体と水酸化リチウム一水塩粉末とを原子比でLi/（Ni+Mn+Co）=1.0となるように秤量し、十分に混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、100℃/hrで1000℃まで昇温後、1000℃にて15hr保持し、次いで1000℃/hrで600℃まで冷却し、その後放冷し、Li-Mn-Ni-Co複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られたLi-Mn-Ni-Co複合酸化物は、空間群R3-mに帰属されるα-NaFeO₂構造が主体であった。ICP組成分析の結果、LiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.33}O₂組成を確認した。

。このLi-Mn-Ni-Co複合酸化物を正極活物質Aとする。

【0077】

原料液として、マンガン濃度が0.281mol/L、ニッケル濃度が0.281mol/L、コバルト濃度が1.179mol/L、ヒドラジン濃度が0.0101mol/Lとなるように、硫酸マンガン(MnSO₄)水溶液、硫酸ニッケル(NiSO₄)水溶液、硫酸コバルト(CoSO₄)水溶液及びヒドラジン(NH₂NH₂)水溶液を混合して得たものを用いたことを除いては、上記と同様の方法により、Li-Mn-Ni-Co複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られたLi-Mn-Ni-Co複合酸化物は、空間群R3-mに帰属される α -NaFeO₂構造が主体であった。ICP組成分析の結果、LiMn_{0.16}Ni_{0.16}Co_{0.67}O₂組成を確認した。このLi-Mn-Ni-Co複合酸化物を正極活物質Bとする。

【0078】

原料液として、マンガン濃度が0.141mol/L、ニッケル濃度が0.141mol/L、コバルト濃度が1.478mol/L、ヒドラジン濃度が0.0101mol/Lとなるように、硫酸マンガン(MnSO₄)水溶液、硫酸ニッケル(NiSO₄)水溶液、硫酸コバルト(CoSO₄)水溶液及びヒドラジン(NH₂NH₂)水溶液を混合して得たものを用いたことを除いては、上記と同様の方法により、Li-Mn-Ni-Co複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られたLi-Mn-Ni-Co複合酸化物は、空間群R3-mに帰属される α -NaFeO₂構造が主体であった。ICP組成分析の結果、LiMn_{0.08}Ni_{0.08}Co_{0.84}O₂組成を確認した。このLi-Mn-Ni-Co複合酸化物を正極活物質Cとする。

【0079】

本実施例に係る非水電解質電池は、正極合剤11が正極集電体12上に配置されてなる正極1、負極合剤21が負極集電体22上に配置されてなる負極2及びセパレータ3から構成される極群4と、非水電解質と、外装体としての金属樹脂複合フィルム5から構成されている。非水電解質は極群4に含浸されている。金属樹脂複合フィルム5は極群4を覆い、その四方を熱溶着により封止されている

。本実施例に係る非水電解質電池の断面図を図1に示す。

【0080】

次に、上記構成の非水電解質電池の製造方法を説明する。

【0081】

正極1は、正極活物質と導電剤であるアセチレンブラックとを混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物をアルミニウム箔からなる正極集電体12の片面に塗布した後、乾燥し、プレスした。以上の工程により、正極集電体12上に正極合剤11が配置された正極1を得た。なお、正極合剤の厚さは、電池の設計容量に応じて適宜増減する。

【0082】

負極2は、負極活物質であるグラファイトと結着剤であるポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液とを混合し、この混合物を銅箔からなる負極集電体22の片面に塗布した後、乾燥し、プレスした。以上の工程により、負極集電体22上に負極合剤21が配置された負極2を得た。なお、負極合剤の厚さは、電池の設計容量に応じて適宜増減する。

【0083】

セパレータ3は、多孔性基材であるポリエチレン微孔膜（平均孔径0.1μm、開孔率50%、厚さ23μm、重量12.52g/m²、透気度89秒/100ml）を用いた。

【0084】

極群4は、前記正極合剤11と前記負極合剤21とを対向させ、その間にセパレータ3を配して積層することにより、構成した。

【0085】

非水電解質は、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比5:5の割合で混合した混合溶媒1リットルに、1モルのLiPF₆を溶解させ、さらにビニレンカーボネートを2重量%混合することにより得た。

【0086】

次に、非水電解質中に極群4を浸漬させることにより、極群4に非水電解質を

含浸させた。金属樹脂複合フィルム5で極群4を覆い、その四方を熱溶着により封止した。以上の製法により得られた本実施例に係る非水電解質電池を作製した。

【0087】

(本発明電池1)

正極活物質としてLiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.33}O₂組成が確認された前記正極活物質Aを用いて、上記手順により公称容量600mA hの非水電解質電池を作製した。これを本発明電池1とする。

【0088】

(本発明電池2)

正極活物質としてLiMn_{0.16}Ni_{0.16}Co_{0.67}O₂組成が確認された前記正極活物質Bを用いて、上記手順により公称容量600mA hの非水電解質電池を作製した。これを本発明電池2とする。

【0089】

(本発明電池3)

正極活物質としてLiMn_{0.08}Ni_{0.08}Co_{0.84}O₂組成が確認された前記正極活物質Cを用いて、上記手順により公称容量600mA hの非水電解質電池を作製した。これを本発明電池3とする。

【0090】

(本発明電池4)

非水電解質として、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比5:5の割合で混合した混合溶媒1リットルに、LiPF₆とLiN(CF₃SO₂)₂とを95:5の重量比で混合したリチウム塩を1mol/lの濃度で溶解させ、さらにビニレンカーボネートを2重量%混合することにより得たものを用いたことを除いては、本発明電池2と同様にして公称容量600mA hの非水電解質電池を作製した。これを本発明電池4とする。

【0091】

(比較電池1)

正極活物質として、スピネル型結晶構造を有するLiMn₂O₄を用いて、本発

明電池1と同様にして公称容量600mA hの非水電解質電池を作製した。これを比較電池1とする。

【0092】

(比較電池2)

正極活物質として、LiCoO₂を用いて、本発明電池1と同様にして公称容量600mA hの非水電解質電池を作製した。これを比較電池2とする。

【0093】

(比較電池3)

非水電解質として、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比5:5の割合で混合した混合溶媒1リットルに、1モルのLiPF6を溶解させることにより得たものを用い、ビニレンカーボネートを混合していないことを除いては、本発明電池1と同様にして公称容量600mA hの非水電解質電池を作製した。これを比較電池3とする。

【0094】

(高温保存試験)

本発明電池1～3及び比較電池1～3について、温度25℃にて初期充放電を3サイクル行った。ここで、充電は、電流600mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電は、電流600mA(1.0It)、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。このときの3サイクル目の放電容量を「1.0It初期放電容量(mAh)」とした。

【0095】

次に、各種放電率での放電率を用いた放電を温度25℃にて行った。ここで、充電は全て、電流600mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電は、電流120mA(0.2It)、600mA(1.0It)又は1200mA(2.0It)とし、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。ここで、放電電流120mA(0.2It)としたときの放電容量を「0.2It初期放電容量(mAh)」とした。なお、放電電流電流1200mA(2It)としたときの放電容量を「2It初期放電容量(mAh)」とする。

【0096】

次に、同じく温度25℃にて、電流600mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電にて充電末状態とし、電池厚さを測定した。これを「保存前電池厚さ（mm）」とした。

【0097】

次に、全ての電池を50℃の恒温槽中に移動し、最初の保存を開始した。保存開始から14日目に電池を取り出し、電池温度を25℃に戻してから電池厚さを測定した。このときの電池厚さを「14日目電池厚さ（mm）」とした。

【0098】

次に、全ての電池を再び50℃の恒温槽中に戻し、保存を継続した。前記最初の保存開始から30日目に再び電池を取り出し、電池温度を25℃に戻してから電池厚さを測定した。このときの電池厚さを「30日目電池厚さ（mm）」とした。

【0099】

続いて、温度25℃にて、電流120mA h（0.2It）、終止電圧3.0Vの定電流放電を行い、続いて、充放電を4サイクル行った。ここで、充電は、電流600mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電は、電流600mA（1.0It）、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。このときの4サイクル目の放電容量の、前記「1.0It初期放電容量（mA h）」に対する百分率を算出し、「1.0It回復容量維持率（%）」とした。

【0100】

続いて、同じく温度25℃にて、再び電流600mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電を行った後、電流120mA（0.2It）、終止電圧3.0Vの定電流放電を行った。このときの放電容量の、前記「0.2It初期放電容量（mA h）」に対する百分率を算出し、「0.2It回復容量維持率（%）」とした。

【0101】

次に、全ての電池を再び50℃の恒温槽中に戻し、保存を継続した。前記最初の保存開始から56日目及び84日目にそれぞれ電池を取り出し、いずれも電池温度を25℃に戻してから電池厚さを測定した。このときの電池厚さをそれぞれ

「56日目電池厚さ（mm）」及び「84日目電池厚さ（mm）」とした。また、「84日目電池厚さ」の、前記「保存前電池厚さ」に対する増加率を百分率で算出し、「電池厚さ増加率（%）」とした。

【0102】

なお、上記した電池厚さの測定には、ダイヤル式マイクロメーター（ミツトヨ社製、型番：389-511N、プローブ形状：円筒型、プローブ径：直径6.3mm）を用いた。

【0103】

以上の結果を表1及び図2～4に示す。表1には、すべての本発明電池及び比較電池について、高温保存日数に伴う電池厚さの変化を示した。図2には、炭素一炭素 π 結合を有する環状カーボネットを含有した非水電解質を用い、 α -NaFeO₂型結晶構造を有する複合酸化物を正極活物質に用いた本発明電池1～3及び比較電池2について、84日間高温保存による電池厚さの増加率を、組成式： $Li_xMn_aNi_bCo_cO_2$ におけるcの値との関係で示した。図3及び図4には、炭素一炭素 π 結合を有する環状カーボネットを含有した非水電解質を用い、 α -NaFeO₂型結晶構造を有する複合酸化物を正極活物質に用いた本発明電池1～3及び比較電池2について、それぞれ、0.2It回復容量維持率の値及び1.0It回復容量維持率の値を、組成式： $Li_xMn_aNi_bCo_cO_2$ におけるcの値との関係で示した。なお、図3及び図4中には、スピネル型結晶構造を有する $LiMn_2O_4$ を正極活物質に用いた比較例1の値についても、比較のため、破線で示した。

【0104】

【表1】

	保存前 電池厚さ (mm)	14日目 電池厚さ (mm)	30日目 電池厚さ (mm)	56日目 電池厚さ (mm)	84日目 電池厚さ (mm)
本発明電池 1	3.2	3.3	3.3	3.3	3.4
本発明電池 2	3.2	3.2	3.3	3.3	3.5
本発明電池 3	3.3	3.3	3.4	3.4	3.5
比較電池 1	4.0	4.0	4.1	4.2	4.4
比較電池 2	3.5	3.5	3.6	3.7	4.1
比較電池 3	3.5	3.5	3.6	3.8	4.2

【0105】

表1に示されるように、比較電池1の保存前電池厚さは約4mmであり、他の電池が約3.2~3.4mmであるのに比べて厚い。これは、正極活物質に用いたスピネル型結晶構造を有するLiMn₂O₄の理論エネルギー密度が低いため、電池の公称容量を600mA hに合わせるため、正極合剤11を厚く配置したためである。このように、正極は、スピネル型結晶構造を有する複合酸化物のみを正極活物質として用いると、電池の体積エネルギー密度が低くなるので好ましくなく、 α -NaFeO₂型結晶構造を有する複合酸化物からなる正極活物質を含んでいることが求められる。

【0106】

表1の結果から明らかなように、同一の種類の正極活物質を用いた本発明電池1と比較電池3とを比べると、炭素-炭素π結合を有する環状カーボネットを含有しない非水電解質を用いた比較電池3では、電池厚さ増加率が極めて大きなものとなった。これは、非水電解質に用いられている溶媒が負極で分解されてガスが発生したことによるものと考えられる。一方、本発明電池においては、非水電解質が炭素-炭素π結合を有する環状カーボネットとしてビニレンカーボネットを含有していることにより、高温保存時における電池の膨れが抑制される効果が確認された。

【0107】

また、図2から明らかなように、 α -NaFeO₂型結晶構造を有し、組成式： $Li_xMn_aNi_bCo_cO_2$ において $c=1$ としたものに相当する $LiCoO_2$ を正極活物質に用いた比較電池2における電池厚さ増加率が約16%であるのに比べ、同じく α -NaFeO₂型結晶構造を有し、前記組成式において $c < 1$ とし、 $|a - b| < 0.05$ としたものを正極活物質の用いた本発明電池1～3における電池厚さ増加率は約5～8%であり、電池の膨れが大幅に抑制されていることがわかる。このことから、高温保存時における電池の膨れが抑制される効果は、非水電解質における炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートの有無だけではなく、正極活物質の種類によって、大きく影響を受けることがわかる。特に、 α -NaFeO₂型結晶構造を有し、組成式： $Li_xMn_aNi_bCo_cO_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物の中でも、 $c < 1$ とし、 $|a - b| < 0.05$ とすることにより、高温保存時における電池の膨れを抑制する効果が極めて顕著に発揮されることがわかる。

【0108】

次に、高温保存試験後の回復容量維持率について比較した図3、4から明らかなように、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを含有している非水電解質を用いた電池の中でも、 α -NaFeO₂型結晶構造を有する複合酸化物を正極活物質に用いた本発明電池1～3及び比較電池2は、スピネル型結晶構造を有する複合酸化物を正極活物質に用いた比較電池1に比べて極めて良好な耐高温保存性能を示している。さらに、同じ α -NaFeO₂型結晶構造を有する複合酸化物を正極活物質に用いた本発明電池1～3及び比較電池2の中でも、組成式： $Li_xMn_aNi_bCo_cO_2$ において $c < 1$ とした本発明電池1～3は、 $c = 1$ とした比較電池2に比べ、耐高温保存性能において顕著に優れた耐高温保存性能を示すことがわかる。

【0109】

ところで、別途作製した本発明電池1～3と、 α -NaFeO₂型結晶構造を有し、組成式： $LiMn_{1/2}Ni_{1/2}O_2$ で表される複合酸化物を正極活物質として用い、実施例1と同様にして作製した電池とを用意し、上記電池試験と同様の方法により2I_t初期放電容量を求めた結果、図5のようになった。これより、

組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ において $c = 0$ とした場合には、2 I t 高率放電特性が 85% 以下となるので、実用的でない。これは、 $c = 0$ とした場合、均一な結晶構造を有した複合酸化物の合成が困難であることと関連しているものと推定される。

【0110】

以上のことから、 $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ において $0 < c < 1$ とすることが必要である。なかでも、 $0.33 \leq c \leq 0.84$ とすることが好ましい。

【0111】

なお、本発明電池 4 についても、本発明電池 1～3 と同様に本発明の効果が確認された。さらに、本発明電池 4 においては、電池厚さ増加率が 3 % であった。このことから、本発明電池 4 は、同一の正極活物質を用いた本発明電池 2 に比べて高温保存性能が向上していることが確認された。

【0112】

なお、上に挙げた実施例は、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートとしてビニレンカーボネートを用いた例について述べたが、前記ビニレンカーボネートに代えてスチレンカーボネート、カテコールカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1-フェニルビニレンカーボネート又は 1, 2-ジフェニルビニレンカーボネートを用いた場合においても、同様の効果が確認された。

【0113】

また、上に上げた実施例は、前記した異種元素 M を含まない複合酸化物を正極活物質に用いたものについて述べたが、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{MdO}_2$ において M を V、Al、Mg、Cr、Ti、Cu、Zn のいずれかから選択し、 $d \leq 0.1$ の範囲とした複合酸化物を正極活物質として用いた場合においても、同様の効果が確認されている。

【0114】

また本発明の非水電解質電池は、高温環境下での保存性能に優れることから、電力貯蔵用や電気自動車等へ用いられる大型大容量電池への応用展開が容易である。

【0115】

本発明は、その精神又は主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、上記した実施の形態若しくは実施例はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は、請求の範囲によって示すものであって、明細書本文にはなんら拘束されない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する变形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

【0116】**【発明の効果】**

以上、説明したように、本発明によれば、高温保存時における電池の膨れを抑え、保存後の電池特性に優れた非水電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】 実施例に係る非水電解質電池の断面図である。
- 【図2】 実施例に係る電池の高温保存性能を示すグラフである。
- 【図3】 実施例に係る電池の高温保存性能を示すグラフである。
- 【図4】 実施例に係る電池の高温保存性能を示すグラフである。
- 【図5】 実施例に係る電池の電気化学的特性を示すグラフである。

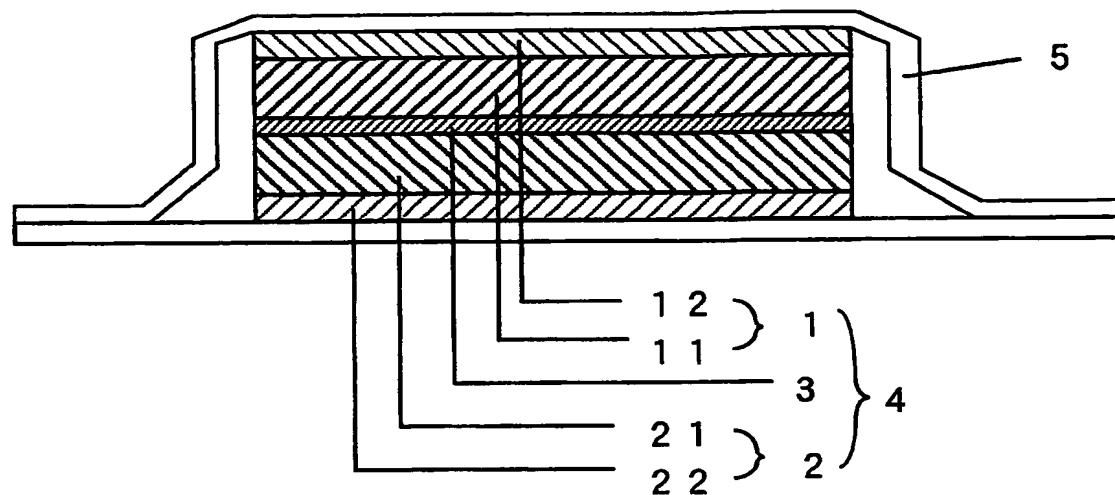
【符号の説明】

- 1 正極
- 1 1 正極合剤
- 1 2 正極集電体
- 2 負極
- 2 1 負極合剤
- 2 2 負極集電体
- 3 セパレータ
- 4 極群
- 5 金属樹脂複合フィルム

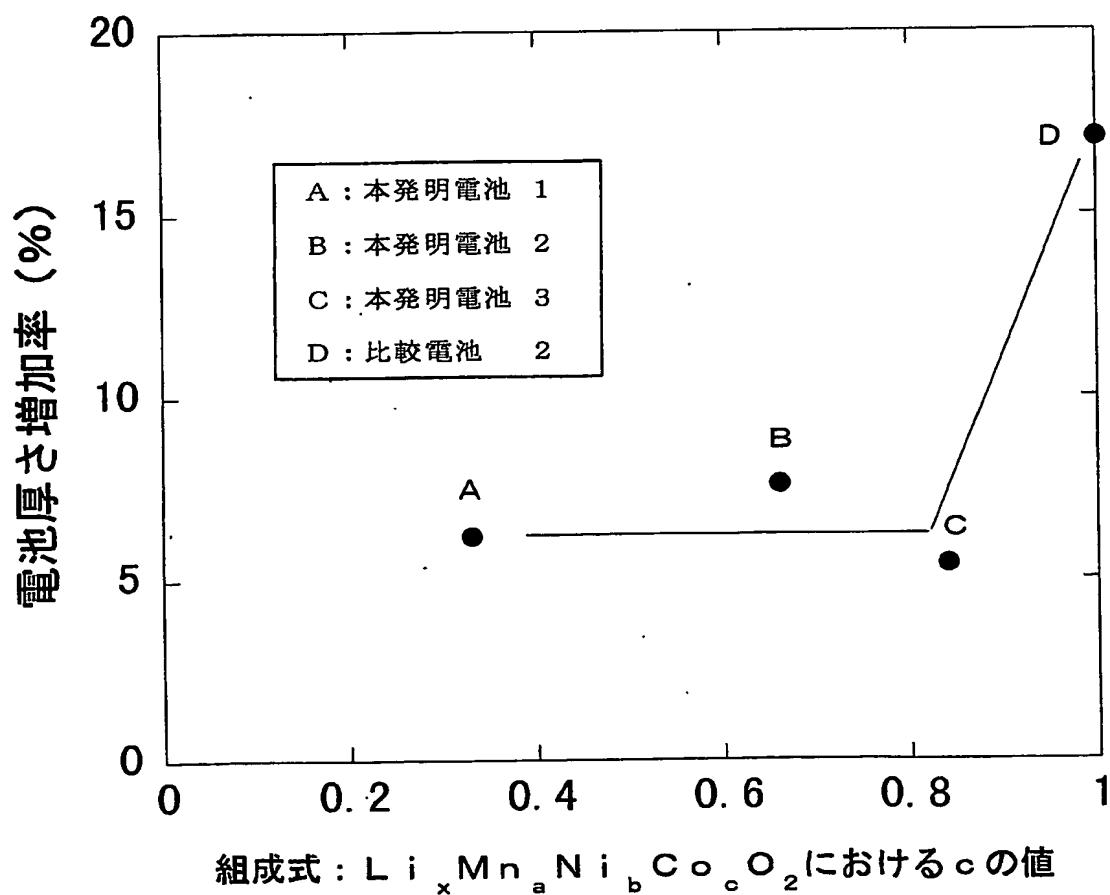
【書類名】

図面

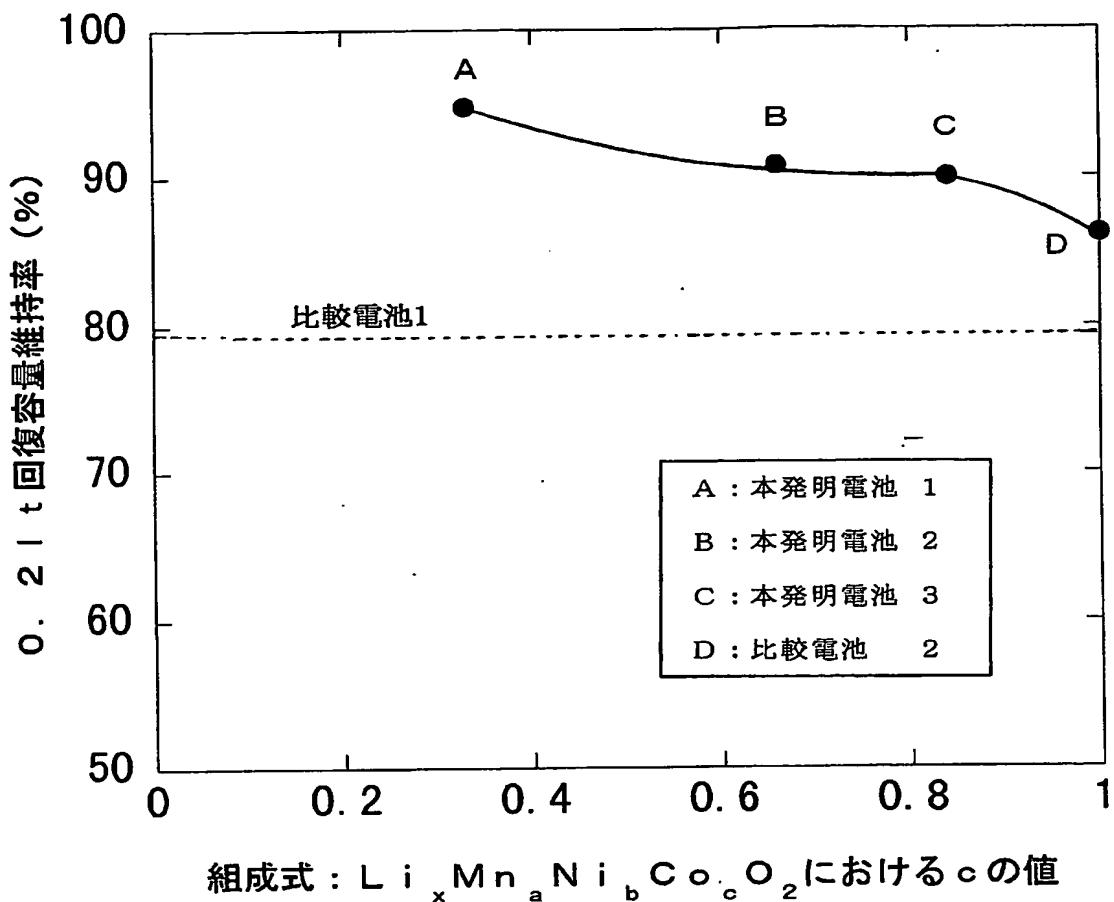
【図 1】



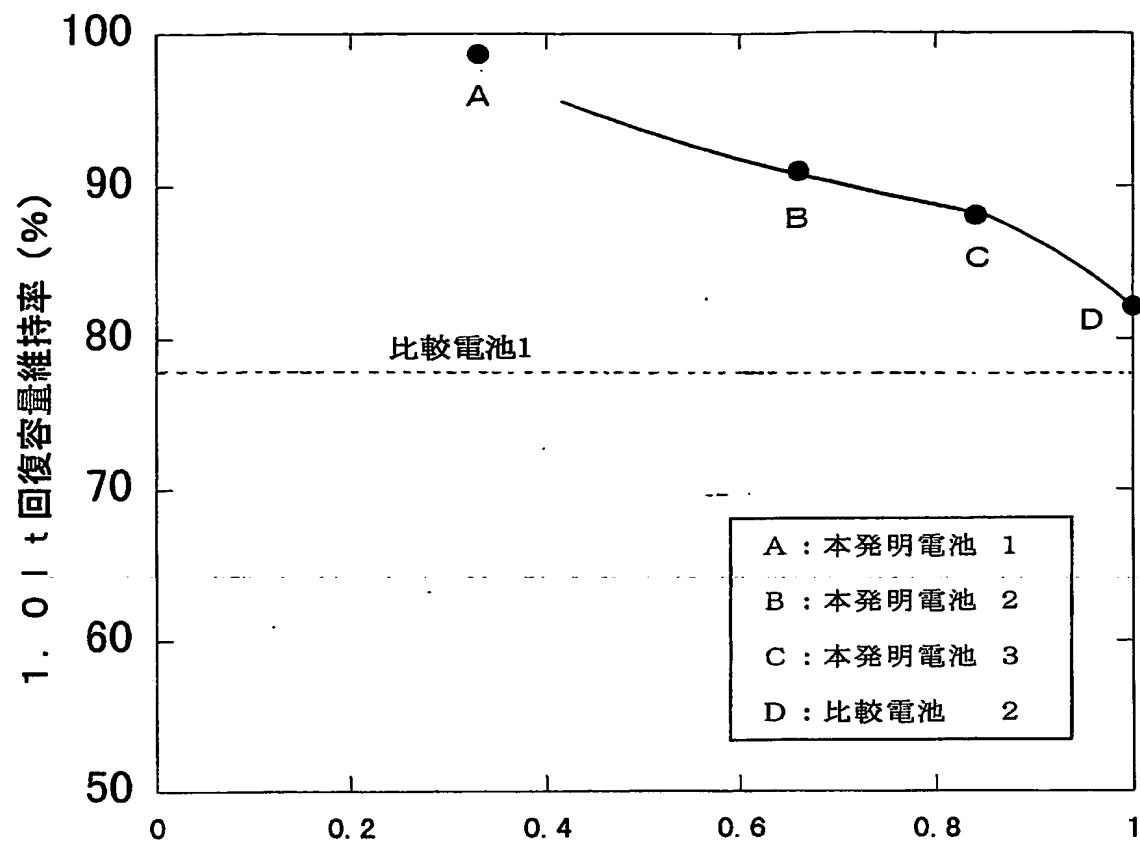
【図 2】



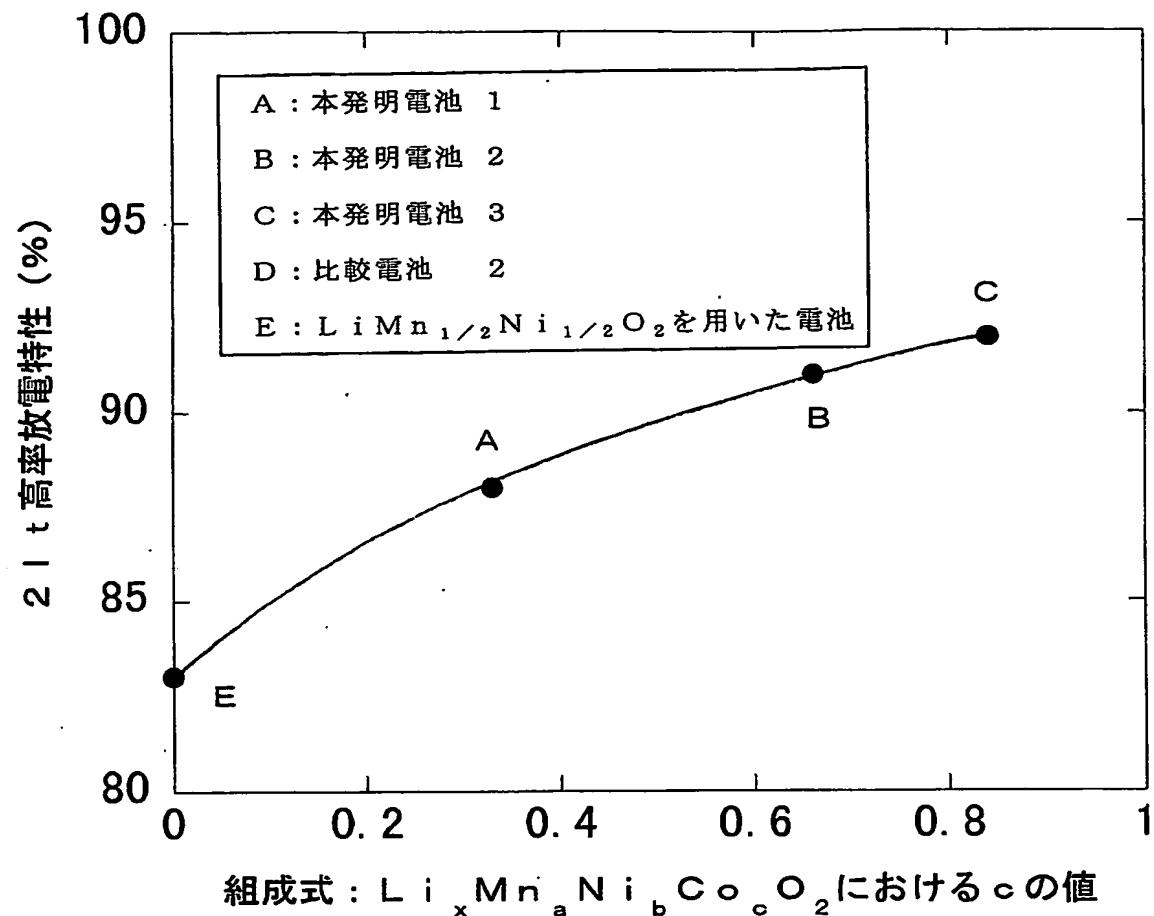
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温保存時における電池の膨れを抑え、保存後の電池特性に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極、負極及び非水電解質を備えた非水電解質電池において、前記非水電解質は、炭素ー炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含有し、前記正極は、組成式： $L_i_xM_n_aN_i_bC_o_cO_2$ で表され、 $\alpha-NaFeO_2$ 型結晶構造を有する複合酸化物からなる正極活物質を含んでいることを特徴とする非水電解質電池。

前記炭素ー炭素 π 結合を有する環状カーボネートは、ビニレンカーボネート、スチレンカーボネート、カテコールカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1-フェニルビニレンカーボネート、1, 2-ジフェニルビニレンカーボネートからなる群から選ばれる1種以上とすることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2003-157505

出願人履歴情報

識別番号 [000006688]

1. 変更年月日 1999年 7月 2日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

氏 名 株式会社ユアサコーポレーション